

EP 99 12280

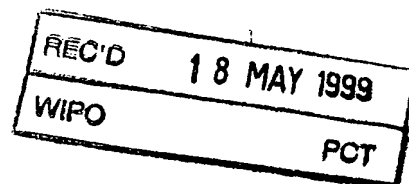
09/847743

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Bescheinigung



Die Ticona GmbH in Kelsterbach/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der
Bezeichnung

"Polyoxymethylen-Formmasse mit verbesserter
Verarbeitungsstabilität und verminderter Emissionsneigung"

am 8. April 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 L, C 08 J und B 60 R der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 25. Januar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 15 663.4

Werner



Polyoxymethylen-Formmasse mit verbesserter Verarbeitungsstabilität und verminderter Emissionsneigung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyoxymethylen-Formmasse, die eine besonders hohe Stabilität aufweist, und ihre Verwendung zur Herstellung von emissionsarmen Formteilen. Besonders gut geeignet sind diese Materialien zur Herstellung von farbigen Formteilen mit geringen Emissionen.

Seit ihrer Markteinführung vor etwa 30 Jahren haben sich Polyoxymethylene (POM) als äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau und in der Elektroindustrie findet POM breite Anwendung. Beispiele hierfür sind in den

15 anwendungstechnischen Broschüren der POM-Hersteller zu finden.

POM-Copolymere und ihre Herstellung sind bereits sehr gut bekannt (Sabel et al. in Becker/Braun Hrsg., Kunststoff-Handbuch Band 3/1). So ist bereits gut bekannt, daß Trioxan unter Verwendung von kationisch aktiven Initiatoren mit zyklischen Ethern

20 copolymerisierbar ist. Als kationisch wirkende Initiatoren werden üblicherweise Lewissäuren wie BF_3 , starke Protonensäuren wie HClO_4 , Heteropolysäuren oder Perfluoralkansulfonsäuren eingesetzt. Als Comonomer wird üblicherweise Ethylenoxid oder das zyklische Formal von Ethylenglykol, Butandiol oder Diethylenglykol verwendet.

25

Prinzipiell kann der Comonomergehalt im POM-Copolymer sehr breit variiert werden. In JP07286024 wird beispielsweise für Copolymere aus Oxymethylen und C₂-C₄-Oxyalkylenen, die durch langkettige aliphatische Endgruppen modifiziert sind, ein Bereich von 0.03 bis 10 mol-% an Comonomereinheiten im Polymeren

5 angegeben. In JP07124996 wird allgemein ein POM-Copolymer beschrieben, bei dem der Conomonomeranteil im Polymeren zwischen 3 und 30 Gew.-% liegen kann.

Zur Herstellung von POM-Copolymeren wird allgemein ein Comonomergehalt von 3 bis 4 Gew.-% angegeben, wobei diese Angabe als Massenanteil des Comonomeren

10 im Monomergemisch zu verstehen ist (Beispiele: JP07286023; JP06049155; JP04108819).

Um stabilere Produkte zu erhalten, werden POM-Formmassen über einen längeren Zeitraum hinweg mit wässriger Ammoniaklösung behandelt (JP54107972) oder in

15 wässriger Suspension unter Druck auf 100 bis 200°C erhitzt (NL-A6812966).

Produkte aus POM-Copolymeren werden seit langem kommerziell hergestellt und für technische Bauteile verwendet. Dabei wird von POM-Formmassen ein bestimmtes Niveau an mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Härte und

20 Zähigkeit gefordert, das den Einsatz dieser Materialien für technische Bauteile wie Zahnräder, Hebel und viele andere erst möglich macht. Die in den Broschüren der Hersteller von POM-Copolymeren veröffentlichten Werte für die Streckspannung liegen zwischen 60 und 70 N/mm². Für den Zug-E-Modul von unmodifizierten

Copolymeren findet man dort Werte zwischen 2400 und 3100 N/mm². Für die Kerbschlagzähigkeit bei 23°C findet man Werte zwischen 4 und 12 mJ/mm².

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften von POM-Formmassen besteht das

5 Bedürfnis, für diese Materialien weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Neben der Einhaltung des mechanischen Eigenschaftsprofils wird nun zunehmend gefordert, daß Formteile nur noch geringe Emissionen an Restmonomeren oder sonstigen flüchtigen Bestandteilen aufweisen dürfen. Die Automobilindustrie als einer der wichtigsten Märkte für Produkte aus POM hat spezielle Analysemethoden

10 hierfür entwickelt (VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Kraftfahrwesen e. V., Juli 1994). Auch im Hinblick auf die Einfärbung von POM ist ein geringer Anteil von Restmonomeren und sonstigen flüchtigen Bestandteilen von Bedeutung, da gerade POM schwierig einzufärben ist (vgl. Damm W., Herrmann E., in Gächter, Müller; 3. Ausgabe, S. 730).

15

Die heute erhältlichen kommerziell hergestellten POM-Produkte haben zwar die bekannten vorteilhaften mechanischen Eigenschaften, die daraus hergestellten Formteile weisen aber eine zu hohe Emission von 30 mg/kg oder mehr an Formaldehyd auf. Durch eine aufwendige Nachbehandlung der Formteile, z.B. durch

20 intensives ausheizen, wird versucht, ein niedrigeres Emissionsniveau zu erreichen. Durch die Nachbehandlung entstehen jedoch zusätzliche Kosten.

Auch die in vielen Patenten beschriebenen Stabilisierungssysteme für POM, in denen in der Regel bestimmte Formaldehydfänger eingesetzt werden, konnten

bislang dem Mangel der hohen Emissionen nicht abhelfen. Mit den bislang üblichen POM-Formmassen gelingt es nicht zuverlässig, emissionsarme Formteile herzustellen.

- 5 Daher waren POM-Formmassen zu entwickeln, die einerseits eine wesentlich verringerte Emissionsneigung aufweisen, andererseits aber das bekannte und von der Industrie geforderte Eigenschaftsniveau hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

- 10 Die Aufgabe wird durch lineare POM-Copolymere gelöst, die im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten als Struktureinheiten in der Polymerkette aufweisen, wobei der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette 1,5 bis 2,5 mol-%, vorzugsweise 1,85 bis 2,25 mol-% beträgt.

- 15 Überraschenderweise verfügen gerade die erfindungsgemäßen Formmassen einerseits über eine wesentlich verbesserte Stabilität, so daß daraus hergestellte Formteile nur noch äußerst geringe Emissionen aufweisen. So beträgt die Formaldehydemission, gemessen an Platten der Wandstärke 1 mm nach 24 Stunden Lagerdauer, nach VDA 275 im allgemeinen weniger als 15 mg/kg,
- 20 vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.

Andererseits entsprechen die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen den üblichen Anforderungen an POM-Handelsprodukten, so daß die

für POM üblichen Anwendungsfelder und Verarbeitungstechniken ohne Einschränkung genutzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Formmassen bestehen aus linearen POM-Copolymeren, die als Struktureinheiten neben Oxymethyleneinheiten im wesentlichen nur Oxyethyleneinheiten als Co-Komponente in der Polymerkette aufweisen. Das Copolymer kann prinzipiell auch einen geringen Anteil an längerkettigen, z.B. C₃- oder C₄-Oxyalkyleneinheiten enthalten. Diese führen jedoch bei gleichbleibend geringer Emissionsneigung zu ungünstigeren mechanischen Eigenschaften.

10

Im allgemeinen beträgt in den erfindungsgemäßen Formmassen der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette $2,0 \pm 0,5$ mol-%, d.h. 1,5 bis 2,5 mol-%. Vorzugsweise liegt ihr Anteil bei 1,85 bis 2,25 mol-%. Der Anteil längerkettiger Oxyalkyleneinheiten sollte im allgemeinen 0,6 mol-%, vorzugsweise 0,3 mol-% an den Struktureinheiten der Polymerkette nicht überschreiten. Auch die Summe von Oxyethyleneinheiten und längerkettigen Oxyalkyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette beträgt im allgemeinen 1,5 bis 2,5 mol-%, vorzugsweise 1,85 bis 2,25 mol-%.

15

20 POM-Copolymere mit einem gegenüber den erfindungsgemäßen Produkten weiter erhöhten Anteil an Comonomereinheiten haben zwar ebenfalls die geforderten niedrigen Emissionswerte, sind aber aufgrund der wesentlich geringeren Steifigkeit und Festigkeitswerte nicht mehr für die bekannten Anwendungsfelder für POM einsetzbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen POM-Copolymere kann mit allgemein bekannten Herstellungsverfahren erfolgen. Ein mögliches Verfahren ist beispielsweise die Copolymerisation von Trioxan mit 4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 4,5 bis 5,5 Gew.-% Dioxolan in Gegenwart allgemein üblicher Mengen von BF_3 und Methylal, wobei die Menge Dioxolan auf die Summe von Dioxolan und Trioxan bezogen ist. Der Anteil des Comonomeren im Monomergemisch beträgt entsprechend 4,8 bis 7,2 mol-%, vorzugsweise 5,4 bis 6,6 mol-%.

- 10 Den erfindungsgemäßen POM-Copolymeren können noch die üblichen Stabilisatoren und Hilfsstoffe wie Antioxidantien, Entformungshilfen, Säurefänger, stickstoffhaltige Costabilisatoren, Nukleierungsmittel entweder einzeln oder als Gemisch gegebenenfalls zusammen mit Farbmitteln beigelegt werden. Auf die Zugabe von Stabilisatoren kann aber auch ganz oder teilweise verzichtet werden,
- 15 da die erfindungsgemäßen Copolymere bereits eine hohe Stabilität aufweisen.

- Aufgrund ihrer äußerst geringen Emissionswerte können die erfindungsgemäßen POM-Copolymerformmassen besonders vorteilhaft direkt zur Herstellung von emissionsarmen Formteilen verwendet werden. Eine Nachbehandlung der Formteile
- 20 durch ausheizen ist nicht mehr erforderlich, so daß die Herstellung insgesamt kostengünstiger ist.

Besondere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Formmassen sind Innenausstattungen und Verkleidungen von Verkehrsmitteln wie Automobile,

Flugzeuge, Eisenbahnwagons etc., Haushaltswaren, Spielzeugartikel, insbesondere Kinderspielzeug, Babyartikel sowie elektronische und elektrotechnische Bauteile und Geräte. Besonders geeignet ist die erfindungsgemäße Formmasse auch zur Herstellung eingefärbter Formteile und zur Herstellung von emissionsarmen

- 5 Apparaturen und Instrumenten, oder Teilen davon, für medizinische Anwendungen, beispielsweise Inhalatoren.

Beispiele

- 10 In den anschließenden Beispielen wurden die Materialeigenschaften nach folgenden Methoden bestimmt:

Schmelzindex nach ISO 1133 bei 190°C und 2,16 kg Auflagegewicht;

Zug-E-Modul nach ISO 527;

- 15 Streckspannung nach ISO 527;

Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179;

Formaldehydemission: Aus den POM-Copolymerformmassen wurden Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Nach einer Lagerdauer von 24 Stunden wurde die Formaldehydemission aus den Platten nach VDA 275 ermittelt.

20

Die Ergebnisse der Materialprüfung der folgenden Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1

3400 g Trioxan wurden mit 190 g Dioxolan in Gegenwart von 35 ppm BF_3 und 1200 ppm Methylal copolymerisiert. Nach dem Abtrennen von nicht umgesetzten Monomeren wurden Initiatorreste und instabile Endgruppen durch Auflösen und

- 5 Erhitzen des Copolymeren in einem Methanol/Wasser/Trioxan-Gemisch bei 180°C unter Druck entfernt. Der Anteil von Oxyethyleneinheiten im erhaltenen Copolymer betrug 2,05 mol-%. In einem Kneiter wurde dieses Polymer aufgeschmolzen und mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven entsprechend ihren Anteilen im Vergleichspolymeren gemischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden. Der Schmelzindex wurde ebenfalls an der Mischung bestimmt.

15 Vergleichsbeispiel 1

3400 g Trioxan wurden mit 275 g Dioxolan in Gegenwart von 35 ppm BF_3 und 1200 ppm Methylal copolymerisiert. Nach dem Abtrennen von nicht umgesetzten

- Monomeren wurden Initiatorreste und instabile Endgruppen entsprechend Beispiel 1 entfernt. Der Anteil von Oxyethyleneinheiten im erhaltenen Copolymer betrug 3,1 mol-%. Das Copolymer wurde entsprechend Beispiel 1 aufgeschmolzen, mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven gemischt, granuliert und zu Prüfkörpern geformt.

Vergleichsbeispiel 2

Aus handelsüblichem POM-Copolymer (Hostaform®) mit einem zum Beispiel 1 vergleichbaren Schmelzindex von 28 g/10 min wurden entsprechend Beispiel 1 Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und an diesen die Formaldehydemission

5 bestimmt.

Beispiel 2

3400 g Trioxan wurden mit 180 g Dioxolan in Gegenwart von 35 ppm BF_3 und 800 ppm Methylal copolymerisiert. Nach dem Abtrennen von nicht umgesetzten

10 Monomeren wurden Initiatorreste und instabile Endgruppen entsprechend Beispiel 1 entfernt. Der Anteil von Oxyethyleneinheiten im erhaltenen Copolymer betrug 1,92 mol-%. Das Copolymer wurde entsprechend Beispiel 1 aufgeschmolzen, mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven gemischt, granuliert und zu Prüfkörpern geformt.

15

Vergleichsbeispiel 3

Aus handelsüblichem POM-Copolymer (Hostaform®) mit einem zum Beispiel 2 vergleichbaren Schmelzindex von 13 g/10 min wurden entsprechend Beispiel 1 Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und an diesen die Formaldehydemission

20 bestimmt.

Beispiel 3

3400g Trioxan wurden mit 200 g Dioxolan in Gegenwart von 35 ppm BF_3 und 600 ppm Methylal copolymerisiert. Nach dem Abtrennen von nicht umgesetzten

Monomeren wurden Initiatorreste und instabile Endgruppen entsprechend Beispiel 1 entfernt. Der Anteil von Oxyethyleneinheiten im erhaltenen Copolymer betrug 2,13 mol-%. Das Copolymer wurde entsprechend Beispiel 1 aufgeschmolzen, mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven gemischt, granuliert und zu Prüfkörpern geformt.

Vergleichsbeispiel 4

3400 g Trioxan wurden mit 280 g Dioxolan in Gegenwart von 35 ppm BF_3 und 600 ppm Methylal copolymerisiert. Nach dem Abtrennen von nicht umgesetzten

Monomeren wurden Initiatorreste und instabile Endgruppen entsprechend Beispiel 1 entfernt. Der Anteil von Oxyethyleneinheiten im erhaltenen Copolymer betrug 3,22 mol-%. Das Copolymer wurde entsprechend Beispiel 1 aufgeschmolzen, mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven gemischt, granuliert und zu Prüfkörpern geformt.

15

Vergleichsbeispiel 5

Aus handelsüblichem POM-Copolymer (Hostaform[®]) mit einem zum Beispiel 3 vergleichbaren Schmelzindex von 9 g/10 min wurden entsprechend Beispiel 1 Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und an diesen die Formaldehydmission bestimmt.

20

Beispiel 4

3400g Trioxan wurden mit 200 g Dioxolan in Gegenwart von 35 ppm BF_3 und 1600 ppm Methylal copolymerisiert. Nach dem Abtrennen von nicht umgesetzten

Monomeren wurden Initiatorreste und instabile Endgruppen entsprechend Beispiel 1 entfernt. Der Anteil von Oxyethyleneinheiten im erhaltenen Copolymer betrug 2,08 mol-%. Das Copolymer wurde entsprechend Beispiel 1 aufgeschmolzen, mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven gemischt, granuliert und zu Prüfkörpern

5 geformt.

Vergleichsbeispiel 6

Aus handelsüblichem POM-Copolymer (Hostaform®) mit einem zum Beispiel 4 vergleichbaren Schmelzindex von 50 g/10 min wurden entsprechend Beispiel 1

10 Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt und an diesen die Formaldehydemission bestimmt.

Tabelle 1 Oxyethyleneinheiten Schmelzindex Zug-E-Modul Streckspannung Kerbschlagzähigkeit Formaldehydemission

	mol %	g/10min	N/mm ²	N/mm ²	mJ/mm ²	mg/kg
Beispiel 1	2,05	27	2650	61	7	7
Vergleichsbeispiel 1	3,10	28	2100	52	9	5
Vergleichsbeispiel 2	1,31	28				35
Beispiel 2	1,92	13	2680	62	6,5	8,2
Vergleichsbeispiel 3	1,43	13				30
Beispiel 3	2,13	9	2580	60	7,5	6,5
Vergleichsbeispiel 4	3,22	9	2050	50	9	4
Vergleichsbeispiel 5	1,34	9				33
Beispiel 4	2,08	50	2580	60	7,5	6,5
Vergleichsbeispiel 6	1,32	50				33

1. Formmassen aus linearen Polyoxymethylen-Copolymeren, die im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten als Struktureinheiten in der
5 Polymerkette aufweisen, wobei der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette 1,5 bis 2,5 mol-%, vorzugsweise 1,85 bis 2,25 mol-% beträgt.
2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Formaldehydemission, gemessen an Platten der Wandstärke 1 mm nach 24 Stunden Lagerdauer, nach VDA 275 von weniger als 15 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg aufweist.
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
15 einen Zug-E-Modul nach ISO 527 von 2400 bis 3100 N/mm², eine Streckspannung nach ISO 527 von 60 bis 70 N/mm² und eine Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179 bei 23°C von 4 bis 12 mJ/mm² aufweist.
4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
20 sie Antioxidantien, Säurefänger, Stabilisatoren und Farbmittel enthält.
5. Verwendung einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Formteilen, die eine Formaldehydemission von weniger als 15 mg/kg, bevorzugt weniger als 10 mg/kg aufweisen.

6. Verwendung einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von eingefärbten Formteilen.

7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 in Form von emissionsarmen

5 Formteilen für die Innenausstattung oder Innenverkleidung von Verkehrsmitteln wie Automobilen, Flugzeugen und Eisenbahnwagons.

8. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 in Form von Haushaltwaren, Spielzeugartikeln, insbesondere Kinderspielzeug, und Babyartikeln.

10

9. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 in Form von elektronischen und elektrotechnischen Bauteilen und Geräten.

10. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 in Form von Apparaturen und

15 Instrumenten für medizinische Anwendungen.

Zusammenfassung

Formmassen aus linearen Polyoxymethylen-Copolymeren, die im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten als Struktureinheiten in der Polymerkette aufweisen, wobei der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette 1,5 bis 2,5 mol-% beträgt. Diese Formmassen sowie daraus hergestellte und gegebenenfalls eingefärbte Formteile weisen eine hohe Stabilität und eine äußerst geringe Emission von Formaldehyd und Restmonomeren auf. Gleichzeitig liegen die mechanischen Eigenschaften auf hohem Niveau, so daß übliche Anwendungsfelder und Verarbeitungsmethoden ohne Einschränkung genutzt werden können.